Die Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ernst Ascher

aus Breslau

1 9 2 9

Leopold Voss in Leipzig

Referent: Professor Dr. Dr.-Ing. e. h. O. RUFF
Korreferent: Professor Dr. B. NEUMANN

Tag der mündlichen Prüfung: 8. März 1929

Sonderabdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 183 (1929), Heft 3

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Die Ordnung der binären Metallfluoride in der VIII. Gruppe des periodischen Systems weist an verschiedenen Stellen Lücken auf. Die Lücken auszufüllen, ist das Ziel der folgenden Arbeit.

Beim Fe, Co, Ni läßt die Existenz von Oxyden höherer Wertigkeitsstufen, als sie die Chloride zeigen, die Möglichkeit einer Darstellung entsprechender Fluoride offen (vgl. Abschnitt I).

Beim Ru, Rh, Pd ist bisher nur die Darstellung des RuF_5 gelungen.[1]) Die Gewinnung von Rh- und Pd-Fluoriden aus Fluor und den Metallen hatte der Mangel an einem geeigneten Gefäßmaterial verhindert. Pt hatte sich dem Fluor gegenüber als weniger beständig erwiesen denn diese Metalle. Die Benutzung unserer Flußspatröhren versprach hier mehr Erfolg (vgl. Abschnitt II).

Bei den schweren Platinmetallen Os, Ir, Pt sind wenigstens die an Fluor gesättigten Verbindungen schon bekannt.[2])

Abschnitt I. Fe, Co, Ni.

Ein neues Fluorid und zwar das wasserfreie CoF_3 wurde vom Co erhalten; die anderen binären Fluoride dieser Metalle wurden nur neu hergestellt und untersucht.

A. Das CoF_3.

Die beständigsten Verbindungen des Kobalts leiten sich vom CoO ab. Daneben bestehen noch Co_2O_3, Co_3O_4, $CoO_2 \cdot aq$[3]) sowie die wasserhaltigen Salze $Co_2(SO_4)_2 \cdot 18H_2O$ und $Co_2F_6 \cdot 7H_2O$.[4]) Die letzten beiden Verbindungen werden durch anodische elektrolytische Oxydation der entsprechenden Salze des Co bei tiefer Temperatur

[1]) Ruff u. Vidic, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 163.

[2]) Moissan, Das Fluor (1910), S. 213ff.; Ruff u. Tschirch, Ber. **46** (1913), 929; Ruff u. Fischer, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 161.

[3]) Gmelin-Kraut, 7. Aufl. S. 215ff.

[4]) Barbieri u. Calcolari, Chem. Zbl. 1905, I, 1631.

erhalten. Ihre Bildungsmöglichkeit erscheint bedingt durch die energieliefernden Zusatzreaktionen der Hydratation und Komplexbildung[1]); mit der im folgenden geschilderten Darstellung des wasserfreien CoF_3 wird der Beweis erbracht, daß das Kobalt auch ohne diese in binären Salzen in dreiwertiger Form auftreten kann.

Darstellung: Kobaltpulver reagiert mit Fluor erst gegen 500° unter schwachem Erglühen und bildet dann ein Gemisch von CoF_2 und CoF_3. Die Reaktion eignet sich somit nicht zur Darstellung von reinem CoF_3; zudem läßt sie sich nur in Flußspatröhren[2]) durchführen. Quarz- und Platinröhren werden vom Fluor schon oberhalb 400 bzw. 300° zerstört.

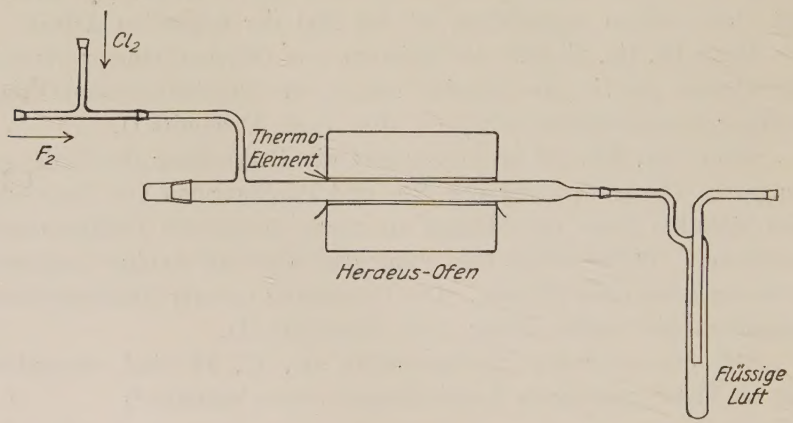

Fig. 1.

Reines CoF_3 erhält man, ausgehend von wasserfreiem $CoCl_2$, welches sich mit Fluor bereits in der Kälte, schneller natürlich beim Erwärmen umsetzt. Die niedere Reaktionstemperatur ermöglicht die Benutzung von Quarzgefäßen, so daß leicht größere Mengen der Substanz hergestellt werden können.

Als Ausgangsmaterial benutzen wir das kristallwasserhaltige Salz $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, welches zunächst durch Erhitzen im HCl-Strom auf etwa 200° entwässert[3]) wird.

Das Reaktionsrohr zeigt Fig. 1.

[1]) Birk, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 284; Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 275.

[2]) Ruff u. Fischer, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 166.

[3]) Zur Bereitung der Analysensubstanz wurde Ni-freies Chloropentamminkobaltichlorid verwendet, im HCl-Strom zersetzt, und das gebildete NH_4Cl weggesublimiert; vgl. auch Baxter u. Coffin, Z. anorg. u. allg. Chem. **51** (1906), 172.

Es besteht aus Quarz. An einem Ende ist es mittels Schliff an ein zum Einleiten von Fluor und Chlor bestimmtes T-Stück aus Kupferrohr angeschlossen. Das Fluor wird in Kupfervorlagen durch KF und durch Ausfrieren, das Chlor durch konzentrierte H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet. Das andere Ende des Reaktionsrohres ist ebenfalls durch Schliffe mit einer Glasvorlage verbunden, die zur Kondensation des überschüssigen Fluors mittels flüssiger Luft benutzt wird. Durch einen seitlich angebrachten Schliff können Quarzschiffchen eingeschoben werden.

Arbeitsweise: Die mit dem wasserfreien $CoCl_2$ beschickten Schiffchen und die gesamte Apparatur werden durch Überleiten von Chlor bei 100—200° von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit, bis das $CoCl_2$ eine reinblaue Farbe zeigt. Darauf wird der Chlorstrom abgestellt und trockenes Fluor bei etwa 150° über die Schiffchen geleitet. Die Reaktion beginnt sofort und erfaßt gleichmäßig den ganzen Inhalt der Schiffchen. Das Reaktionsprodukt besitzt eine hellbraune Farbe; Spuren von Wasserdampf veranlassen eine Dunkelfärbung.[1]) Nach Beendigung der Reaktion wird das Fluor aus dem Apparat durch trockenen Stickstoff verdrängt, das Reaktionsprodukt in trockene Wägeröhrchen mit eingeschliffenen Stopfen geschüttet und im Exsiccator aufbewahrt.

Analyse: Das Fluorid wird in einem Pt-Schiffchen durch Überleiten von H_2 im Platinrohr bei etwa 600° in Metall und HF übergeführt. Der HF wird durch festes Na_2CO_3, welches sich im hinteren Teile des Rohres befindet, und vorgelegte NaOH aufgefangen. Die Rückwage des Pt-Schiffchens ergibt den Metallgehalt; die Abscheidung des F' als CaF_2 den Fluorgehalt[2]):

Gefunden	50,74% Co	49,05% F
Berechnet für CoF_3	50,85% Co	49,15% F.

Eigenschaften: Das als feines Pulver dargestellte CoF_3 ist hellbraun, nimmt unter dem Einfluß von Feuchtigkeit aber rasch einen dunkleren Farbton an. Es genügt dafür schon die Wasserdampftension des entwässerten Chlorcalciums. Nur in sorgsam von ihrer Wasserhaut befreiten, zugeschmolzenen Glasröhrchen ist das Fluorid haltbar.

Kristallstruktur:[3]) Die röntgenographische Aufnahme nach Debye-Scherrer zeigt bei Anwendung einer Fe-Antikathode ein

[1]) Die Schliffe werden am besten nicht gefettet, um eine Reaktion des Chlors oder Fluors mit Fett zu vermeiden.

[2]) O. Ruff, Die Chemie des Fluors 1920, S. 88ff.

[3]) Die röntgenographischen Untersuchungen der neuen Fluoride wurden gemeinsam mit Herrn Dr. Ebert ausgeführt, dem Leiter des Röntgenlaboratoriums des anorg.-chem. Instituts der hiesigen Technischen Hochschule. Eine ausführliche Veröffentlichung von Herrn Dr. Ebert über die Kristallstruktur einiger Fluoride usw. folgt demnächst.

Interferenzbild, dessen Auswertung die Zugehörigkeit des CoF_3 zum hexagonalen Kristallsystem ergibt. Im einzelnen wurden gefunden:

$$a = 7{,}64 \text{ Å}, \quad c = 3{,}66 \text{ Å}, \quad V = 185 \text{ Å}^3.$$

Die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper beträgt $n = 4$, die röntgenographische Dichte ergibt sich zu $d = 4{,}14$.

Dichte: Die Dichte des Salzes unter trockenem CCl_4 ist $d = 3{,}88$.

Flüchtigkeit: Im Flußspatofen unter Durchleiten von Fluor erhitzt, verflüchtigt sich das Fluorid bei etwa 600—700°, zerfällt aber längst vorher weitgehend in CoF_2 und F_2. Erhitzt man das CoF_3 in einem Rohr aus schwerschmelzbarem Glase im CO_2-Strom, so färbt es sich bereits bei etwa 250—300° deutlich rosa; bei 350° besteht es nur noch aus praktisch reinem CoF_2.

Das chemische Verhalten des CoF_3 anderen Stoffen gegenüber wurde meist nur qualitativ in Reagensgläschen oder Röhrchen aus Glas oder Quarzglas untersucht, indem diese Stoffe zusammen mit CoF_3 mehr oder weniger stark erwärmt wurden. Das Ergebnis der Versuche findet sich in den Tabellen 2—4 übersichtlich zusammengestellt.

B. Die übrigen Fluoride des Fe, Co, Ni.

Es sind bekannt: FeF_3, FeF_2, CoF_3, CoF_2, NiF_2.

Die höchste Oxydationsstufe der 3 Elemente in Sauerstoffverbindungen beträgt beim Fe sechs (Ferrate), beim Co vier (CoO_2), beim Ni vier (NiO_2). Alle diese Verbindungen sind höchst unbeständig, zum Teil ist ihre Existenz nicht einmal sicher bewiesen. Es ist uns nicht gelungen, diesen Oxyden entsprechende Fluoride zu gewinnen.

Die Fluorierung des Eisens und der wasserfreien Eisenchloride führt zu festem FeF_3 und FeF_2 evtl. auch zu Oxyfluoriden.[1]) Ein flüchtiges Fluorid tritt nicht auf. Der Inhalt des Schiffchens ist in Salzsäure schwer ohne eine Entwicklung von Cl_2 löslich; ein höheres Fluorid als das FeF_3 würde sich durch Chlorentwicklung bemerkbar gemacht haben.

Die Fluorierung von Nickel oder $NiCl_2$ führt immer zum NiF_2. Untersucht wurde auch die Reaktion von NiJ_2 mit F_2, da das Jodid infolge des größeren Atomvolumens von J ein weiteres Kristallgitter besitzt und daher leichter Fluor einlagern könnte. Die Umsetzung findet bereits bei Zimmertemperatur statt, liefert aber nur JF_5 und NiF_2.[2])

---

[1]) Deren Sauerstoff stammt aus dem Glas.

[2]) Selbst die anodische Oxydation einer flußsauren NiF_2-Lösung führte zu keiner neuen Verbindung. Barbieri u. Calcolari, l. c.

Tabelle 1.

	FeF_2	CoF_2	NiF_2	FeF_3	CoF_3
Aussehen	weiß	rosenrot	gelbl.-grün[1])	grünlich	hellbraun
Kristallstruktur[2])	tetragonal, Rutiltypus	tetragonal, Rutiltypus	tetragonal, Rutiltypus	hexagonal —	hexagonal —
Röntgendichte[2])	3,95	4,55	4,79	3,81[3])	4,14
Pyknometer-Dichte[4])	4,09 (in Benzin)	4,43 (in aq)	4,63 (in aq)	3,52 (in CCl_4)	3,88 (in CCl_4)
Differenz der Dichten	− 3,3%	+ 2,4%	+ 3,2%	+ 8,2%	+ 6,4%
Sm., Kp.[5])	Sm. b. hoher Temp., Kp. etwa 1100°	Sm. b. hoher Temp., Kp. etwa 1100 bis 1200°	sublimiert i. HF-Strom > 1000°	sublimiert i. HF-Strom > 1000°	zerfällt b. Erhitzen (s. i. Text)
Bildungswärmen d. hydratischen Fluoride[6])	177,2 Cal	172,8 Cal	171,4 Cal	243,1 Cal	—
Bildungswärmen der wasserfreien Fluoride[7])	154,2 Cal	160,7 Cal	157,5 Cal	233,25 Cal	etwa 240 Cal[8])

[1]) Das durch Reaktion von Fluor mit trockenem $NiCl_2$ erhaltene NiF_2 besitzt eine helle bräunliche Farbe; grünliche Kristalle entstehen anscheinend bei Anwesenheit von Spuren H_2O oder HF.

[2]) Berechnet aus den Werten der Gitterkonstanten nach GLOCKER: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen 1927, S. 262.

[3]) FeF_3 gehört ebenso wie CoF_3 zum hexagonalen Kristallsystem. Eine röntgenographische Aufnahme ergab bei Anwendung einer Fe-Antikathode folgende Werte der Konstanten:

$$a = 7{,}78\ \text{Å};\quad c = 3{,}73\ \text{Å};\quad v = 195\ \text{Å}^3.\quad n = 4;\quad d = 3{,}81.$$

[4]) Die Werte für die Difluoride stammen von POULENC (l. c.); die Dichte von FeF_3 wurde neu bestimmt, da der von POULENC gefundene Wert von 3,18 im Hinblick auf die Röntgendichte zu niedrig erschien.

[5]) POULENC, l. c.

[6]) Berechnet durch Kombination mehrerer Reaktionen nach dem HESS'schen Wärmesatz von v. WARTENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 313, 326.

[7]) Berechnet aus den Reduktionsgleichgewichten der Metallfluoride von JELLINEK, Z. anorg. u. allg. Chem. **175** (1928), 281.

[8]) Die Wärmetönung bei der Umwandlung von FeF_2 in FeF_3 beträgt etwa die Hälfte der Wärmetönung, die bei der Umwandlung von Fe in FeF_2 erhalten wurde. Ähnliche Werte fand JELLINEK für die Umwandlung von CrF_2, so daß also näherungsweise die Bindung eines jeden Fluoratoms die gleiche Wärmetönung, nämlich etwa 78 Cal. veranlaßt. Schätzt man entsprechend auch die Bildungswärme des CoF_3, so findet man etwa 240 Cal.

Tabelle

Verhalten gegen Flüssig-

	FeF_2	CoF_2
Alkohol	Unlöslich (in wäßrigem Alkohol leicht Oxydation) (P.)	Unlöslich (P.)
Äther	Unlöslich (in wäßrigem Äther leicht Oxydation) (P.)	Unlöslich (P.)
Benzol	Unlöslich (P.)	Unlöslich (P.)
Wasser	Wenig löslich. An der Luft oxydiert sich d. Lösg. leicht zu $Fe(OH)_3$ (P.)	Etwas mehr lösl. als NiF_2 (P.)
HCl konz.	Auch beim Kochen nur schwer angegriffen (P.)	In d. Kälte wenig löslich; i. d. Hitze zieml. leicht löslich (P.)
H_2SO_4 konz.	In d. Hitze Bildg. v. $Fe_2(SO_4)_3$ (P.)	Langsamer Angriff i. der Kälte, schnellerer in der Hitze (P.)
HNO_3 konz.	In d. Kälte Reaktion unter Entw. v. braunen Dämpfen, Übergang i. d. Fe(III)-Form. (Unterschd. v. FeF_3!) (P.)	Langsamer Angriff in der Kälte, schnellerer in der Hitze (P.)
CH_3COOH 12%	Auch beim Kochen nur schwer angegriffen	Langsamer Angriff in der Kälte, i. d. Hitze ziemlich leicht lösl.
HF 40%	Beim Eindampfen Bildg. v. weißem Hydrat, aus dessen Lsg. in heißem aq $Fe(OH)_3$ ausfällt	Beim Eindampfen Bildg. v. rosafarb. Hydrat, das in aq leicht lösl. ist
NaOH 33%	Beim Kochen farblose Lsg., die F′ enthält, und schwarz. Bodenkörp., der sich in HCl auflöst	Beim Kochen blaue Lsg., die F′ enthält, u. roter Bodenkörper, der sich in HCl auflöst
Schmelze mit Na_2CO_3	Zersetzg. zu Fe_2O_3 u. NaF (P.)	Zersetzg. zu O_3O_4 (?) u. NaF (P.)

Tabelle

Verhalten

	FeF_2	CoF_2
Br-Dampf	Keine sichtbare Reaktion; Rückstand unverändert	Keine sichtbare Reaktion; Rückstand unverändert
J	Keine sichtbare Reaktion	Keine sichtbare Reaktion
S	Keine sichtbare Reaktion; der Rückstand gibt mit verd. HCl Spuren H_2S	Keine sichtbare Reaktion; der Rückstand gibt mit verd. HCl Spuren H_2S

2.

keiten und Schmelzen.

NiF_2	FeF_3	CoF_3
Unlöslich (P.)	Unlöslich (P.)	Unlöslich
Unlöslich (P.)	Unlöslich	Unlöslich
Unlöslich (P.)	Unlöslich	Unlöslich
Fast unlösl. (etwa 1/5000) (P.)	Schwer löslich; i. d. Siedehitze Hydrolyse, Ausfall v. $Fe(OH)_3$ (P.)	O_2-Entw., schwarzer Nied., rötliche Lsg.; dazu HCl: lebhafte Cl_2-Entw.
Auch beim Kochen nur schwer angegriffen (P.)	Auch beim Kochen nur schwer angegriffen (P.)	Schon in der Kälte lebhafte Cl_2-Entw., in d. Lsg. $CoCl_2$
Auch beim Kochen nur schwer angegriffen (P.)	Auch beim Kochen nur schwer angegriffen (P.)	Beim Erhitzen Entw. v. HF u. O_2, der rötliche Rückstand ($CoSO_4$) ist in aq löslich
Auch beim Kochen nur schwer angegriffen (P.)	Auch beim Kochen nur schwer angegriffen (P.)	In der Kälte dunkelgrüne Färbung, beim Anwärmen O_2-Entw. u. rote Lsg. v. $Co(NO_3)_2$
Auch beim Kochen nur schwer angegriffen	Auch beim Kochen nur schwer angegriffen	In der Kälte bräunliche Lsg., beim Anwärmen Entw. v. O_2, schwarzer Niederschlag
Beim Eindampfen Bldg. v. grünl. Hydrat, das in aq. lösl. ist	Beim Eindampfen Bildg. v. grünl. Hydrat, das durch heiß. aq. unter Hydrolyse zersetzt wird	O_2-Entw., rötl. Lsg., grün. Bodenkörper, der sich mit aq wie CoF_3 verhält: $?Co_2F_6 \cdot 7H_2O$
Beim Kochen grüne Lsg., die F′ enthält, u. grüner Bodenkörper, der sich in HCl auflöst	Beim Kochen farbl. Lsg., die F′ enthält, u. brauner Bodenkörper $Fe(OH)_3$, der sich in HCl auflöst	Lebhafte O_2-Entw. schon in der Kälte, schwarzer Nied., der mit HCl Cl_2 entwickelt
Zersetzg. zu NiO u. NaF (P.)	Zersetzg. zu Fe_2O_3 u. NaF (P.)	Zersetzg. zu Co_3O_4 u. NaF

3.

gegen Elemente.

NiF_2	FeF_3	CoF_3
Keine sichtbare Reaktion; Rückstand unverändert	Keine sichtbare Reaktion; Rückstand bräunlich	Oberhalb 100° Reaktion, grünes, bromhaltiges, unbeständiges Zwischenprod.; Endprodukt CoF_2
Keine sichtbare Reaktion	Keine sichtbare Reaktion	Reagiert beim Erwärmen unter Flammenbldg.; Rückstand CoF_2
Keine sichtbare Reaktion; der Rückstand gibt mit verd. HCl Spuren H_2S	Keine sichtbare Reaktion; der Rückstand gibt mit verd. HCl Spuren H_2S	Verpufft schon bei schwach. Erwärmen unter Bldg. von SF_4; Rückstand CoF_2[1])

[1]) Fischer u. Jaenckner, Z. angew. Chem. 42 (1929), 42.

Tabelle 3

	FeF_2	CoF_2
P (rot)	Keine sichtbare Reaktion	Keine sichtbare Reaktion
As	Keine sichtbare Reaktion	Keine sichtbare Reaktion
C	Keine sichtbare Reaktion	Keine sichtbare Reaktion
Si (krist.)	Reagiert beim Erhitzen unter Erglühen	Reagiert beim Erhitzen unter Erglühen
Na	Reagiert beim Erhitzen unt. Feuererscheinung	Reagiert beim Erhitzen unt. Feuererscheinung
Mg	Reagiert explosionsartig b. starkem Erhitzen	Reagiert explosionsartig bei starkem Erhitzen
Al	Verpufft beim Erhitzen mit weißer Flamme	Verpufft beim Erhitzen mit weißer Flamme
Zn	Reagiert nur bei starkem Erhitzen	Reagiert beim Erhitzen unt. Erglühen
Cu	Keine sichtbare Reaktion	Keine sichtbare Reaktion
Fe	Keine sichtbare Reaktion	Keine sichtbare Reaktion

Tabelle

Verhalten

	FeF_2	CoF_2
Luft	Beim Erhitzen Umwandlung in Fe_2O_3 (P.)	Beim Erhitzen langsame Umwandlung i. Kobaltoxyd (P.)
H_2	Reduktion bei dunkler Rotglut (P.)	Beginnende Reduktion bei dunkler Rotglut, schneller $> 600^0$ (P.)
H_2O-Dampf	Bei Rotglut Zersetzung zu Fe_2O_3 (P.)	Bei dunkler Rotglut Umsetzung zu Kobaltoxyd und HF (P.)
HCl-Gas	Bei Rotglut Bildg. v. $FeCl_2$ (bei gew. Temp. $FeCl_2 + HF \rightarrow FeF_2$) (P.)	Bei dunkler Rotglut Bildg. von $CoCl_2$ (bei gew. Temp. $CoCl_2 + HF \rightarrow CoF_2$) (P.)
HF-Gas	Bei 1100^0 Bildg. v. krist. FeF_2 (P.)	Bei hoher Temp. schmilzt CoF_2, beim Erkalten durchscheinende rote Krist. (P.)
NH_3	Bei dunkler Rotglut langsame Zersetzung	Bei starkem Erhitzen Zersetzg. zu met. Co

(Fortsetzung).

NiF_2	FeF_3	CoF_3
Keine sichtbare Reaktion	Keine sichtbare Reaktion	Reagiert beim Erwärmen unter Erglühen; Rückstand CoF_2
Keine sichtbare Reaktion	Keine sichtbare Reaktion	Verbrennt beim Erwärmen; Rückstand CoF_2
Keine sichtbare Reaktion	Keine sichtbare Reaktion	Verbrennt beim Erwärmen; Rückstand CoF_2
Reagiert bei starkem Erhitzen unter Erglühen	Reagiert beim Erwärmen unter Erglühen	Verbrennt beim Erwärmen mit starker Lichtentfaltg.; Rückstand CoF_2
Reagiert beim Erhitzen unt. Feuererscheinung	Reagiert beim Erhitzen unt. Feuererscheinung	Reagiert beim Erhitzen unt. Feuererscheinung
Reagiert explosionsartig b. starkem Erhitzen	Reagiert explosionsartig bei starkem Erhitzen	Reagiert explosionsartig bei starkem Erhitzen
Verpufft beim Erhitzen mit weißer Flamme	Verbrennt beim Erhitzen mit weißer Flamme	Verbrennt beim Erhitzen mit weißer Flamme
Reagiert beim Erhitzen unt. Erglühen	Reagiert nur bei sehr starkem Erhitzen unter Erglühen	Reagiert beim Erhitzen unt. Erglühen
Keine sichtbare Reaktion	Keine sichtbare Reaktion	Reagiert beim Erhitzen unt. Erglühen
Keine sichtbare Reaktion	Reagiert erst bei starkem Erhitzen unter Erglühen, Produkt FeF_2	Reagiert beim Erhitzen unt. Erglühen $CoF_3 + Co$: Reagiert unter Bildung von CoF_2

4.
gegen Gase.

NiF_2	FeF_3	CoF_3
Beim Erhitzen Umwandlung in Nickeloxyd (P.)	Beim Erhitzen Umwandlung in Fe_2O_3 (P.)	Bei 250—300° Rosafärbg., Bildg. von CoF_2 od. bas. Fluorid; bei 450—500° Umwandlg. in schwarzes Oxyd ($?Co_3O_4$)
Reduktion bei dunkler Rotglut (P.)	Bei 400° Reduktion zu FeF_2, bei dunkler Rotglut zu Fe (P.)	Bei 200—300° Reduktion zu CoF_2; vollständige Reduktion zu Co bei Rotglut
Zersetzung zu schwarzem Nickeloxyd u. HF; bei höh. Temp. bildet sich krist. grünes Oxyd (P.)	Bei Rotglut Zersetzung zu Fe_2O_3 (P.)	Schon an feuchter Luft schnelle Dunkelfärbung; Vgl. Verh. gegen fl. H_2O
Bei 500—600° Bildung von $NiCl_2$ (bei gewöhnl. Temp. $NiCl_2 + HF \rightarrow NiF_2$) (P.)	Bei Rotglut Bildung von $FeCl_3$ (bei gewöhnl. Temp. $FeCl_3 + HF \rightarrow FeF_3$) (P.)	Bei starkem Erhitzen Bildung von $CoCl_2$
Bei 1200—1300° Bildung v. krist. NiF_2 (P.)	Bei 1000° Bildung v. krist. FeF_3 (P.)	—
Bei starkem Erhitzen Zers. zu met. Ni	Bei stark. Erhitz. schwache Reaktion, Bildung v. NH_4F, Rückstand FeF_2	Verpufft unterhalb 100°; Rückstand CoF_2, weißes Sublimat (NH_4F). Bei stärkerem Erhitzen vgl. CoF_2

Tabelle 4

	FeF_2	CoF_2
H_2S	Bei Rotglut Bildg. v. FeS (P.)	Bei dunkler Rotglut Bildg. von CoS (P.)
SO_2	Bei Rotglut Dunkelfärbung	Bei Rotglut Dunkelfärbung

Darstellung: Die bisher, vor allem von Poulenc [1]) gebrauchten Verfahren der Darstellung sind die folgenden:

1. Zusammenschmelzem der Chloride mit NH_4F und thermische Zersetzung der entstehenden Doppelsalze im HF-Strom (FeF_3, CoF_2, NiF_2);

2. Einwirkung von gasförmigem HF auf die anhydrischen Chloride; Reaktion bereits in der Kälte (FeF_3, FeF_2, CoF_2, NiF_2);

3. Einwirkung von gasförmigem HF auf die Metalle, Oxyde oder hydratischen Fluoride in der Hitze; die Produkte sind häufig mit Oxyfluoriden verunreinigt.

Wir haben nach folgenden Verfahren gearbeitet:

4. Einwirkung von Fluor auf die Metalle oder wasserfreien Chloride (FeF_3, CoF_3, NiF_2);

5. Reduktion der höheren Fluoride bei mittleren Temperaturen mit Wasserstoff (FeF_2, CoF_2).

Zu den Verfahren unter 4. und 5. sind einige Erläuterungen notwendig. Die Reaktion der Metalle mit Fluor wird — abgesehen vom Fe, das bereits bei Zimmertemperatur unter Funkensprühen im Fluorstrom verbrennt — erst bei dunkler Rotglut lebhaft; bis dahin bleibt sie an der Oberfläche stehen. Es müssen der hohen Temperatur wegen Flußspatröhrchen verwendet werden. Die wasserfreien Chloride setzen sich mit Fluor schon bei niederen Temperaturen um. Trotzdem ist beim $FeCl_2$ die Wärmetönung der Reaktion noch zu groß, als daß man Quarzröhren verwenden könnte; dafür liefert die Fluorierung von sublimiertem $FeCl_3$ bei 200—300° fast reines FeF_3.

NiF_2 wird aus $NiCl_2$ ebenso wie CoF_3 aus $CoCl_2$ am besten bei etwa 150° bereitet. Aus FeF_3 und CoF_3 erhält man FeF_2 und CoF_2 durch vorsichtige Reduktion mit Wasserstoff, und zwar FeF_2 bei

[1]) Poulenc, Compt. rend. **114** (1892), 1426; **115** (1892), 941; Ann. chim. phys. [7] **2** (1894), 41ff.

(Fortsetzung).

NiF_2	FeF_3	CoF_3
Bei Rotglut Bildg. v. gelb. Nickelsulfid (P.)	Bei Rotglut Bildung von Eisensulfid (P.)	Schon bei gew. Temp. Umwandlg. in CoF_2 unter starker Wärmeentw. u. weiterer Umsetzung zu CoS, vollständig beim Erhitzen
Bei Rotglut Dunkelfärbung	Bei dunkler Rotglut langsame Reduktion zu FeF_2	Bei etwa 200° Bildung von CoF_2; bei Rotglut vgl. CoF_2

etwa 400° und CoF_2 bei etwa 200—300°. Zur Herstellung von CoF_2 können auch andere Reduktionsmittel benutzt werden (vgl. die Tabellen).

Physikalische Eigenschaften: Eine den Vergleich erleichternde Zusammenstellung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften gibt die vorhergehende Tabelle 1.

Das chemische Verhalten der fünf Fluoride gegenüber den verschiedensten Reagenzien ist in den Tabellen 2—4 zusammengestellt. Die darin mit (P.) bezeichneten Versuche sind bereits von Poulenc[1]) ausgeführt worden.

Ergänzung: Die Reaktion des CoF_3 mit Wasser und Laugen.

Mit Wasser setzt schon in der Kälte eine lebhafte Sauerstoffentwicklung ein[2]); es entsteht eine rötliche Lösung von saurer Reaktion und ein schwarzer Niederschlag; beim Erhitzen wird noch etwas mehr Gas entwickelt. Der schwarze Niederschlag löst sich in HCl unter Cl_2-Entwicklung, enthält also das Co in höher als 2wertigem Zustande. Das CoF_3 unterliegt einer Hydrolyse, die zur Bildung eines leicht zersetzlichen Oxyhydrats führt, dessen Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt von den Versuchsbedingungen wie Temperatur, Wasserstoffionenkonzentration usw. abhängt, entsprechend den Gleichungen:

1. $CoF_3 + 3\,HOH \rightleftarrows Co(OH)_3 + 3\,HF$,
2. $Co(OH)_3 \longrightarrow$ Zwischenoxyd von $(CoO$ u. $Co_2O_3) \cdot aq + O_2$,
3. $(CoO,\ Co_2O_3) \cdot aq + HCl \longrightarrow CoCl_2 + Cl_2 + H_2O \cdots$

Mit NaOH bildet sich $Co(OH)_3$, das sich sofort nach Gleichung (2) und (3) weiter zersetzt.

[1]) Poulenc, l. c.

[2]) Auch $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ sowie $Co_2F_6 \cdot 7\,H_2O$ werden durch Wasser hydrolysiert und unter Sauerstoffentwicklung zersetzt.

Abschnitt II. Rh, Pd.

A. Fluoride des Rhodiums: Die beständigsten Verbindungen des Rhodiums leiten sich von dem $Rh^{\cdots}$-Ion ab. Daneben werden in der Literatur Sauerstoffverbindungen des 4wertigen Rhodiums beschrieben, RhO_2 und $Rh(OH)_4$. Ein eindeutiger Nachweis dieser Verbindungen, z. B. durch röntgenographische Untersuchungen hat sich aber noch nicht durchführen lassen.[1])

Das RhF_3.

Rhodium erglüht im Fluorstrom bei dunkler Rotglut unter Bildung einer roten, festen Substanz und geringer Mengen eines flüchtigen Produktes. Die Verwendung von $RhCl_3$ gestattet eine geringe Herabsetzung der Reaktionstemperatur; trotzdem ist sie noch so hoch, daß sie die Verwendung eines Flußspatofens notwendig macht.

Darstellung: Das Metall wird bei dunkler Rotglut mit Chlor zunächst in braunrotes $RhCl_3$ verwandelt, dieses fein gepulvert und dann fluoriert.

Die Herstellung der Flußspatöfen erfolgt in der üblichen Weise. Die Anordnung der Apparatur geschieht nach Fig. 1; an die Stelle des Quarzrohres und des Heraeusofens aber tritt der Flußspatofen, der durch Schliffe mit der übrigen Apparatur verbunden wird. Die Substanz wird in Flußspatschiffchen durch den seitlichen Ansatz in das Rohr eingefügt.

Sorgfältigster Ausschluß von Feuchtigkeit ist wie bei der Darstellung von CoF_3 Bedingung. Das Fluor wird daher erst nach gründlichem Austrocknen des ganzen Apparates in einem indifferenten Gasstrom oder im Chlorstrom über die Schiffchen mit der Substanz geleitet. Die Reaktion setzt bei etwa 400—500° ein; um jedoch ein vollkommen durchfluoriertes Präparat zu erhalten, ist es notwendig, die Temperatur auf 500—600° zu erhöhen. Nach dem Erkalten wird das Fluor durch trockenen Stickstoff verdrängt. Das Reaktionsprodukt RhF_3 läßt sich ohne besondere Vorsichtsmaßregeln handhaben, da es nicht hygroskopisch ist.

Die bei der Fluorierung von $RhCl_3$ häufig auftretenden Funken und kleinen Explosionen bildeten den Ausgangspunkt für die Entdeckung des ClF.[2])

---

[1]) Z. B. Lunde, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 348.

[2]) O. Ruff u. E. Ascher, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 258.

Die Analyse geschieht ähnlich wie beim CoF_3 durch Reduktion des RhF_3 mit H_2 bei dunkler Rotglut[1]) im Platinrohr[2]):

Gefunden:	66,3% Rh	33,6% F.
Berechnet für RhF_3:	64,3% Rh	35,7% F.

Das Reaktionsprodukt enthält stets noch einen kleinen Prozentsatz an Rhodium, das in den einzelnen Teilchen durch eine Fluoridhülle vor der Einwirkung des Fluors geschützt wird. Die Gewinnung eines vollkommen reinen RhF_3 dürfte nur bei Verwendung eines noch feiner verteilten Rhodiumpulvers möglich sein.

Physikalische Eigenschaften: Das so dargestellte RhF_3 ist ein rotes, feinkristallines Pulver, nicht hygroskopisch und im trockenen Zustand unbegrenzt haltbar.

RhF_3 kristallisiert im rhombischen System. Als Konstanten wurden gefunden[3]):

$$a = 7{,}19\ \text{Å}; \quad b = 5{,}30\ \text{Å}; \quad c = 4{,}87\ \text{Å};$$
$$a : b : c = 1{,}355 : 1 : 0{,}916.$$

Die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper beträgt $n = 4$; die röntgenographische Dichte ergibt sich zu $d = 5{,}67$.

Die Dichte ist $d = 5{,}38$; sie wurde wiederum pyknometrisch unter CCl_4 bestimmt.

Die Differenz zu dem röntgenographisch ermittelten Wert beträgt $\Delta = +5{,}2\%$.

Flüchtigkeit: Im Flußspatofen unter Durchleiten von Fluor erhitzt, verflüchtigt sich RhF_3 oberhalb von 600° in erheblichem Umfange; dabei entsteht ein höheres Fluorid (s. u.).

Das chemische Verhalten: Kennzeichnend für das RhF_3 ist seine außerordentliche Beständigkeit gegen Wasser, Säuren und Basen. Im übrigen schließt es sich den Fluoriden der Eisengruppe an. Es ist reaktionsträger als das CoF_3, da das $Rh^{\cdots}$ die stabilste Wertigkeitsstufe ist, und reagiert leichter (d. h. bei tieferen Temperaturen) als z. B. das FeF_3, als eine Edelmetallverbindung.

Aufgeschlossen wird das RhF_3 am besten durch Behandlung mit Reduktionsmitteln in alkalischer Lösung. Es wird schon beim Kochen mit konz. NaOH auf Zusatz von Alkohol zu fein verteiltem Rhodium reduziert, das in Königswasser löslich ist. Schneller noch

---

[1]) Wie spätere Versuche zeigten, findet die Reduktion bereits bei etwa 70° statt (s. u.).

[2]) Um Adsorption von H_2 zu vermeiden, wird das reduzierte Rh im CO_2-Strom erkalten gelassen.

[3]) Vgl. Anmerkung 3, Seite 3.

wirken stärkere Reduktionsmittel, wie Hydrazinchlorhydrat in alkalischer Lösung.

Eine Übersicht über die Reaktionen des RhF_3 im Vergleich zu denen des PdF_3 geben die Tabellen 5—7 (s. u.).

RhF_4 oder RhF_5.

Bei der Fluorierung von Rhodium wurde stets eine geringe Menge eines rotbraunen Sublimats erhalten, das sehr wasserempfindlich war. Zur näheren Untersuchung dieser Substanz wurde an das Ende des Flußspatrohres ein Quarzrohr angesetzt (bei gleichmäßiger Wandstärke des Flußspatrohres einfach durch Aufschleifen, sonst durch Ankitten mit Asbest und Wasserglas). An das Quarzrohr schloß sich ein U-Rohr aus Quarz und eine Gasfalle aus Glas. In dem Quarzrohr lag ein beiderseits offenes Quarzröhrchen, das die gleiche Wandstärke besaß wie das Flußspatrohr und sich an dieses eng anlehnte. Beim Erhitzen des Rh im Fluorstrom traten oberhalb 400° die ersten rötlichbraunen Beschläge im Quarzröhrchen auf; bei mehrstündiger Fortführung der Fluorierung bei 400—600° und einer Stromstärke von 6—10 Amp. am Fluorapparat gelang es bei mehreren Versuchen, in dem Quarzröhrchen je etwa 50—100 mg der rötlichbraunen Substanz zu gewinnen. Auch in dem daran sich anschließenden, auf etwa —50° gekühlten U-Rohr und merkwürdigerweise selbst noch in der weiteren durch flüssige Luft gekühlten Vorlage waren geringe Mengen einer ähnlichen Substanz kondensiert. Die Kondensate bildeten mit Wasser blauviolette Lösungen, wurden durch Salzsäure unter Chlorentwicklung zersetzt und enthielten Rh und F. Das Quarzröhrchen mit seinem rotbraunen Inhalt wurde gewogen und dann in einem Platinkolben entweder mit Wasser behandelt, wobei die erwähnte blauviolette Lösung entstand, oder mit Natronlauge, wobei die Lösung eine grüne Farbe annahm. Die Lösung war stets durch kieselsäurehaltige[1]) gefärbte Flocken getrübt. Das Rhodium wurde durch Reduktion mit Hydrazinchlorhydrat in alkalischer Lösung als Rh[2]), das Fluor nach Entfernung der SiO_2 als CaF_2 bestimmt. Die gefundenen Werte erwiesen sich als schwankend und abhängig von den Versuchsbedingungen. Die geringe Ausbeute an der zu untersuchenden Substanz; ihre große Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit; ihre Verunreinigung durch Kieselsäure; die

[1]) Die Kieselsäure stammte aus dem Quarzrohr.

[2]) Gutbier, Ber. 42 (1909), 1437.

Unsicherheit des Analysenverfahrens[1]) und nicht zuletzt die Empfindlichkeit der Flußspatröhren gegen die hohen Versuchstemperaturen sowie ihre Eigenschaft, an den kälteren Stellen Rhodiumfluorid aufzusaugen, waren die wesentlichsten Ursachen für das Schwanken der Werte. Mit Sicherheit kann deshalb nur so viel gesagt werden, daß sich beim Erhitzen von Rh, $RhCl_3$ oder RhF_3 im Fluorstrom auf etwa 500° ein höheres Fluorid bildet, entweder der Formel RhF_5 (entsprechend dem RuF_5) oder RhF_4 (entsprechend den Sauerstoffverbindungen des 4wertigen Rhodiums). Das Flußspatrohr läßt sich kaum durch Rohre aus anderen Stoffen ersetzen. Platin reagiert mit Fluor schon weit unterhalb 400° und Kupfer, das sich bei tieferen Temperaturen gegen Fluor durch eine Fluoridschicht schützt, veranlaßt bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen zum Teil eine Reduktion des flüchtigen Rhodiumfluorids.

B. Fluoride des Palladiums: Die beständigsten Verbindungen des Palladiums leiten sich von dem $Pd^{\cdot\cdot}$ ab. Verbindungen des $Pd^{\cdot\cdot\cdot}$ sind bei tieferen Temperaturen erhalten worden, so das $Pd_2O_3 \cdot aq$ durch anodische Oxydation einer salpetersauren $Pd(NO_3)_2$-Lösung bei −8°. Das $Pd_2O_3 \cdot aq$ ist ohne Änderung der Wertigkeitsstufe in HCl löslich und liefert Komplexe der Form $Me_2(PdCl_5)$. Auch das $Pd^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ist, wie z. B. im H_2PdCl_6, nur in komplexen Verbindungen bekannt. Alle $Pd^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Pd^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Komplexe werden durch Wasser schon bei Zimmertemperatur zersetzt.[2]) Um so interessanter ist es, daß bei der Fluorierung von Pd oder $PdCl_2$ für gewöhnlich das PdF_3 entsteht, während PdF_2 nur einen geringen Existenzbereich zu besitzen scheint.

Das PdF_3.

Darstellung: Palladium wird von Fluor erst bei etwa 500° angegriffen. Verwendet man jedoch $PdCl_2$ zur Fluorierung, so entsteht schon bei 200—250° in glatter Reaktion das PdF_3. Die Benutzung von Flußspatröhren ist dann also nicht nötig. Die Darstellung läßt sich in dem Quarzapparat der Fig. 1 durchführen. Daß dabei jede Spur Feuchtigkeit ausgeschlossen werden muß, braucht wohl kaum mehr besonders betont zu werden.

---

[1]) Das reduzierte Rh enthielt stets SiO_2 bzw. Na_2SiF_6, mußte also vor der endgültigen Wägung mit Na_2CO_3 geschmolzen, darauf mit Wasser ausgelaugt und schließlich im H_2-Strom geglüht werden; auch dann enthielt es noch Einschlüsse, die durch HCl herausgelöst wurden.

[2]) Wöhler u. Martin, Z. anorg. u. allg. Chem. 57 (1908), 398.

Palladium in Pulverform wird in dem Quarzrohr der Fig. 1 bei dunkler Rotglut chloriert; das Rohchlorid wird gepulvert und zur Entfernung der letzten Spuren von metallischem Palladium nochmals mit Chlor behandelt. Nun wird das Chlor von Fluor verdrängt und das Chlorid in den Schiffchen auf 200—250° erwärmt. Unter der Wirkung des F entsteht sofort schwarzes PdF_3 (bisweilen beobachtet man möglicherweise als Folge lokaler Überhitzung die Bildung brauner Krusten von PdF_2). Nach dem Abkühlen des Ofens wird die Fluor- durch eine Stickstoffatmosphäre ersetzt, die Schiffchen werden herausgenommen und in getrockneten Röhrchen im Exsiccator aufbewahrt.

Die Analyse geschieht wiederum durch Reduktion des Fluorids mit Wasserstoff in einem Pt-Rohr. Die Reduktion verläuft bereits bei Zimmertemperatur äußerst heftig unter Feuererscheinung. Um Verluste zu vermeiden, verdrängt man zunächst die Luft durch Kohlensäure oder Stickstoff aus dem Pt-Rohr und verwendet einen sehr langsamen Wasserstoffstrom.[1]) Trotzdem treten leicht Verluste von HF auf, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Gefunden:	65,8% Pd	33,9% F.
Berechnet für PdF_3:	65,2% Pd	34,8% F.

Physikalische Eigenschaften: PdF_3 ist ein schwarzes, feinkristallines Pulver. Es ist hygroskopisch, aber bei weitem nicht in dem Maße, wie das CoF_3, und im Exsiccator gut haltbar.

Kristallstruktur[2]): PdF_3 gehört ebenso wie das RhF_3 dem rhombischen Kristallsystem an. Es wurden gefunden:

$$a = 7{,}49 \text{ Å}, \quad b = 5{,}54 \text{ Å}, \quad c = 5{,}06 \text{ Å}.$$
$$a : b : c = 1{,}35 : 1 : 0{,}916.$$

Die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper beträgt $n = 4$; die röntgenographische Dichte ergibt sich zu $d = 5{,}19$.

Die Dichte wurde unter CCl_4 zu $d = 5{,}06$ gefunden. Die Differenz zu dem röntgenographisch ermittelten Werte ($\Delta = 2{,}3\%$) liegt innerhalb der normalen Fehlergrenzen.

Chemische Eigenschaften: Da sich, wie bereits erwähnt, die beständigsten Verbindungen des Palladiums vom $Pd^{\cdot\cdot}$ herleiten, war zu erwarten, erstens, daß sich das PdF_3 in seinen Reaktionen ähnlich wie das CoF_3 verhalten würde, ja, daß seine Reaktionsfähigkeit diejenige des CoF_3 noch übertreffen würde, da es sich ja um eine

[1]) Selbstverständlich muß auch hier vor dem Erkaltenlassen der H_2 durch CO_2 verdrängt werden.

[2]) Vgl. Anmerkung 3, S. 3.

Edelmetallverbindung von nur geringer Bildungswärme handelte, und zweitens, daß der bei den Reaktionen verbleibende Rückstand aus PdF_2 bestehen würde, entsprechend CoF_2. Die erste dieser Annahmen hat sich bestätigt, die zweite dagegen nur unvollkommen erfüllt. Der Rückstand, der bei den verschiedensten Reaktionen erhalten wurde (vgl. die folgenden Tabellen), löste sich stets nur teilweise in HCl ohne Gasentwicklung; der Rest war in Königswasser löslich und enthielt kein Fluor mehr, war also metallisches Palladium. Der Rückstand bestand demnach stets aus einem Gemisch von PdF_2 und Pd. Nach dem Erhitzen von PdF_3 im Kohlensäurestrom während etwa $^1/_4$ Stunde auf 250° und 400° war der größere Teil des Präparates in HCl noch löslich.

Eine Übersicht über die Reaktionen des PdF_3 im Vergleich zu denen des RhF_3 geben die folgenden Tabellen.

Tabelle 5.

Verhalten gegen Flüssigkeiten und Schmelzen.

	PdF_3	RhF_3
Wasser	O_2-Entw. schon in der Kälte, schneller in der Wärme, schwarzer Rückstand [$Pd(OH)_2$], in HCl ohne Gasentw. löslich	Auch in der Siedehitze fast unlöslich
HCl, konz.	Schon i. d. Kälte lösl. unter Cl_2-Entw. zu einer rotbraunen Lösung	Auch in der Siedehitze kaum angegriffen
HNO_3, konz.	Schon i. d. Kälte Zersetzg. unter HF-Entw., schwarzbrauner Rückst. v. bas. Nitrat, braune Lösung	Auch in der Siedehitze kaum angegriffen
H_2SO_4, konz.	Beim Erhitzen Zersetzg. unter HF-Entw.	Beim Erhitzen sehr langsame Zersetzg. unter HF-Entwicklung
HF 40%	In d. Wärme etwas lösl.; d. Eindampfrückstd. erst i. d. Hitze vollkommen in HCl löslich	Auch bei 100° sehr schwer löslich (sehr langsame Hydratation)
NaOH 33%	Schon i. d. Kälte heftige Reakt., d. braune Rückstand löst sich leicht in HCl unter Cl_2-Entw., enthält also das Pd teilweise noch i. d. dreiwertigen Stufe	Auch in der Siedehitze kaum angegriffen; bei Zugabe von Reduktionsmitteln Reduktion zu fein verteiltem Rh, löslich in Königswasser
Schmelze mit Na_2CO_3 .	Zersetzung zu PdO u. NaF	Zersetzung zu Rh_2O_3 und NaF (Rh_2O_3 ebenfalls in Säuren u. Königswasser unlöslich)

Tabelle 6.

Verhalten gegen Gase.

	PdF_3	RhF_3
Luft	Beim Erhitzen Zersetzung zu Pd bzw. PdO	Beim Erhitzen Zersetzung unter Dunkelfärbung und Oxydbildung
H_2	Bereits bei Zimmertemp. Reduktion zu met. Pd unt. Feuererscheinung	Bei etwa 70° Reduktion unter Erglühen
H_2O-Dampf	Bei 100° völlige Zersetzung zu $Pd(OH)_2$, ohne Cl_2-Entw. in HCl löslich	Bei etwa 250° Hydrolyse zu schwarzem $Rh(OH)_3$, löslich in HCl
NH_3	Reagiert beim Erwärmen unter schwachem Erglühen; Bildg. v. NH_4F, Rückstand Pd	Reagiert bei stärkerem Erhitzen, Bildg. v. NH_4F, Rückstand Rh
H_2S	Beim Erhitzen Reaktion unter Erglühen, Produkt grauschwarz, PdS (?)	Reagiert bei dunkler Rotglut unter Erglühen, Bildung v. RhS (?), in Säuren unlöslich
SO_2	Reagiert bei starkem Erhitzen unter Entw. weißer Dämpfe; Rückstand ein Gemisch von PdF_2 und Pd	Beim Erhitzen allmähliche Schwarzfärbung, lediglich thermische Zersetzg. zu Rh

Tabelle 7.

Verhalten gegen Elemente.

	PdF_3	RhF_3
J	Reagiert beim Erwärmen, Rückstand schwarz	Keine sichtbare Reaktion
S	Verpufft beim Erwärmen, Geruch wie nach S_2Cl_2; Rückstand schwarz	Keine sichtbare Reaktion
P (rot)	Reagiert beim Erwärmen unter Erglühen, Rückstand schwarz	Verpufft beim Erwärmen
C	Reagiert beim Erwärmen unter Erglühen, Rückstand schwarz	Keine sichtbare Reaktion
Si (krist.)	Reagiert beim Erwärmen unter Erglühen, Rückstand schwarz	Reagiert beim Erhitzen unter Erglühen
Na	Verbrennt beim Erhitzen	Verbrennt beim Erhitzen
Mg	Reagiert explosionsartig b. Erhitzen	Reagiert explosionsartig b. Erhitzen
Al	Verbrennt beim Erhitzen mit weißer Flamme	Verbrennt beim Erhitzen mit weißer Flamme
Fe	Reagiert beim Erhitzen unter Erglühen	Reagiert beim Erhitzen unter Erglühen

Tabelle 7 (Fortsetzung).

	PdF_3	RhF_3
Pd bzw. Rh . .	PdF_3 + Pd: Beim Erhitzen Reaktion, bisweilen unter geringem Erglühen; Produkt violett-braun, ähnlich dem $PdCl_2$, wahrscheinlich PdF_2 (s. u.)	RhF_3 + Rh: Keine sichtbare Reaktion

PdF_2.

Nach Angaben von Berzelius[1]) fällt PdF_2 aus konzentrierten Lösungen von $Pd(NO_3)_2$ bei Zugabe von HF als brauner, sehr schwer in Wasser und HF löslicher Niederschlag aus. Es wurde versucht, die Verbindung auch auf trockenem Wege darzustellen.

Beim Überleiten von H_2 und SO_2 über das PdF_3 bei verschiedenen Temperaturen entsteht metallisches Pd bzw. ein Gemenge von Pd und PdF_2.

Joddampf bildet oberhalb 200° mit PdF_3 neben PdF_2 auch Pd. Bromdampf wirkt bis 350° auf PdF_3 nicht merklich ein; bei höheren Temperaturen veranlaßt es ein Schmelzen; die Masse nimmt an Gewicht zu und enthält Br neben F. Ähnlich verhält sich Chlor.

Mit Palladiumpulver reagiert PdF_3 beim Erhitzen evtl. selbst unter schwachem Erglühen; das Reaktionsprodukt ist violettbraun, ähnlich dem auf trockenem Wege dargestellten $PdCl_2$. Es enthält das gesuchte PdF_2 neben nur wenig Pd; denn in HCl ist es bis auf einen geringen Rückstand von Pd löslich.

Beim Überleiten von gasförmigem HF über $PdCl_2$ im Platinrohr überzieht sich das $PdCl_2$ gegen 500° mit einer gelbbraunen, fluorhaltigen Kruste, die aus PdF_2 bestehen dürfte und den Fortgang der Reaktion behindert. Nach dem Erhitzen auf 600° enthält das Platinschiffchen im wesentlichen nur noch metallisches Pd. Die Verwendung von $Pd(OH)_2$ anstatt $PdCl_2$ ergibt kein besseres Resultat.

Die Einwirkung von geschmolzenem $NH_4F \cdot HF$ auf $PdCl_2$ liefert gleichfalls kein reines Fluorür. Auch nach stundenlangem Erhitzen enthält das durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol und Behandeln mit Wasser gereinigte NH_4F-freie Endprodukt noch viel Cl neben wenig F. In der Bifluoridschmelze ist bei etwa 200° also das $PdCl_2$ noch Bodenkörper.

Reines PdF_2 ist also noch nicht erhalten worden. Sein Existenzbereich liegt offenbar innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Tempe-

[1]) Berzelius, vgl. Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie VIII, 449.

raturintervalls, dessen Grenzen festzustellen die Aufgabe weiterer Versuche sein muß.

Trotzdem ist es möglich gewesen, das PdF_2 wenigstens röntgenographisch zu kennzeichnen. Es wurde dazu ein durch Erhitzen von PdF_3 mit Pd erhaltenes Präparat verwendet. Es konnte einwandfrei durch Vermessung der Interferenzen des Debye-Scherrerdiagramms nachgewiesen werden, daß ein einheitliches Kristallgitter von tetragonaler Symmetrie vorlag. Die Gitterkonstanten errechneten sich daraus zu

$$a = 4{,}92\,\text{Å}, \qquad c = 3{,}38\,\text{Å}$$

und einem Achsenverhältnis $c/a = 0{,}685$. Hieraus ergibt sich ein isomorpher Körper zu den bereits bekannten Difluoriden (FeF_2, CoF_2, NiF_2 usw.), die sämtlich Rutiltypus aufweisen. Die röntgenographisch errechnete Dichte für 2 Moleküle im Elementarkörper $d = 5{,}82$ lag in der erwarteten Größenordnung und konnte durch pyknometrische Dichtebestimmung an dem nur noch 35 mg betragenden Präparat mit befriedigender Übereinstimmung bestätigt werden. Eine in das tetragonale Diagramm nicht einzuordnende sehr schwache Linie konnte als stärkste Linie des metallischen Pd nachgewiesen werden; dem PdF_3 zugehörige Linien wurden nicht gefunden.

Röntgenographisch ist somit der Beweis für die Existenz des PdF_2 erbracht.

Zusammenfassung.

Die Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems ergeben nunmehr die folgenden Reihen:

OsF_8		
OsF_6	IrF_6	
OsF_4	IrF_4	PtF_4
—	—	(PtF_2)?
RuF_5		
—	(RhF_{4-5})?	
—	RhF_3	PdF_3
—	—	PdF_2
FeF_3	CoF_3	
FeF_2	CoF_2	NiF_2

Die höchsten Fluoride sind beim Os, Ir, Ru und Rh verhältnismäßig leicht flüchtige, gegen Wasser empfindliche Stoffe; die stärkere negative Belastung erhöht die Flüchtigkeit.[1]) Die in diesen

[1]) O. Ruff, Ber. 52 (1919), 1223.

Fluoriden betätigten Höchstvalenzzahlen der Metalle sind zumeist höher als bei den Chloriden; nur beim Pt, Ni und Fe sind sie gleich. Die Mehrzahl der niederen Fluoride ist noch unbekannt.

Die neuen Fluoride bieten auch für präparatives Arbeiten einiges Interesse. Die große Reaktionsfähigkeit des leicht und billig herstellbaren CoF_3 gestattet, Fluor in gut dosierbarer Menge auf andere Stoffe einwirken zu lassen und auf diese Weise Fluoride niederer Wertigkeitsstufen von anderen Elementen zu erzeugen (z. B. SF_4).[1]) Das PdF_3 ist durch seine außerordentlich lebhafte Reaktion mit H_2 ausgezeichnet, und das neben ihm stehende RhF_3 überrascht durch seine Indifferenz gegen Wasser, Säuren und Basen.

Die Arbeit ist mit Unterstützung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt worden.

[1]) Vgl. Anmerkung 1, S. 7.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau ausgeführt. Ich spreche Herrn Prof. Ruff meinen herzlichsten Dank aus für die vielfache freundliche Unterstützung meiner Arbeit.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Ascher, bin am 24. April 1905 in Breslau als Sohn des Kaufmanns Paul Ascher geboren. Ostern 1911 trat ich in die Vorschule, Ostern 1914 in die Sexta des städtischen Johannes-Gymnasiums zu Breslau ein und verblieb an dieser Anstalt bis zu meiner Reifeprüfung Ostern 1923.

Im Sommersemester 1923 wurde ich als Studierender der Chemie an der Technischen Hochschule zu Breslau immatrikuliert und bestand hier im Wintersemester 1925/26 die Diplom-Vorprüfung und im Sommersemester 1927 die Diplom-Hauptprüfung mit sehr gutem Erfolge.

Seit dem 15. Mai 1927 bin ich als Assistent am Anorganisch-chemischen Institut der hiesigen Technischen Hochschule tätig.